



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA FRONTEIRA SUL
CAMPUS CERRO LARGO
CURSO DE ENGENHARIA AMBIENTAL E SANITÁRIA**

CRISTIANO WOLFART FERST

**REUTILIZAÇÃO DA SÍLICA-GEL COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS**

CERRO LARGO

2018

CRISTIANO WOLFART FERST

**REUTILIZAÇÃO DA SÍLICA-GEL COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS**

Trabalho de Conclusão do curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do grau de
Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da
Universidade Federal da Fronteira Sul.

Orientadora Prof^a. Dra. Juliana Marques Schöntag

CERRO LARGO

2018

Bibliotecas da Universidade Federal da Fronteira Sul - UFFS

Ferst, Cristiano Wolfart

Reutilização da sílica-gel como adsorvente para
remoção de nitrato de águas / Cristiano Wolfart Ferst.

-- 2018.

41 f.:il.

Orientadora: Dra. Juliana Marques Schöntag.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) -
Universidade Federal da Fronteira Sul, Curso de
Engenharia Ambiental e Sanitária, Cerro Largo, RS ,
2018.

1. Engenharia Ambiental e Sanitária. 2. Tratamento de
águas. 3. Adsorção. 4. Nitrato. 5. Sílica-gel. I.

Schöntag, Juliana Marques, orient. II. Universidade
Federal da Fronteira Sul. III. Título.

CRISTIANO WOLFART FERST

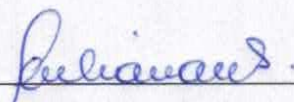
**REUTILIZAÇÃO DA SÍLICA-GEL COMO ADSORVENTE PARA
REMOÇÃO DE NITRATO DE ÁGUAS**

Trabalho de Conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção de grau de Bacharel em Engenharia Ambiental e Sanitária da Universidade Federal da Fronteira Sul – *campus* Cerro Largo - RS.

Orientador: Prof^ª. Dra. Juliana Marques Schöntag

Este trabalho de conclusão de curso foi defendido e aprovado pela banca
em: 11 / 12 / 2018

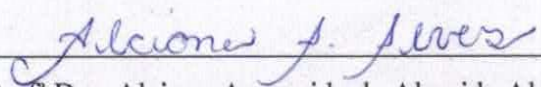
BANCA EXAMINADORA



Prof^ª Dra. Juliana Marques Schöntag



Prof^ª. Dra. Manuela Gomes Cardoso



Prof^ª Dra. Alcione Aparecida de Almeida Alves

Dedico à minha família.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, pela compreensão, incentivo, experiência e esforços sem medidas, demonstrados de maneira constante, que foram fundamentais para a conclusão de mais uma etapa da vida. À minha irmã, por toda e qualquer forma de estímulo e compreensão demonstrada ao longo da graduação.

À Taísa Pereira Welter minha namorada, amiga e colega, pela paciência, carinho, amor e troca de saberes no decorrer do curso, auxiliando nos momentos de dificuldades e compartilhando momentos de felicidade.

A professora e orientadora, pela confiança na elaboração deste trabalho e também pelas horas dedicadas à transmissão de conhecimento e troca de experiências.

A todos os demais colegas da Engenharia Ambiental e Sanitária, pelo companheirismo, risadas e tristezas superadas.

Aos demais professores do curso de Engenharia Ambiental e Sanitária, fundamentais para a minha formação tanto profissional quanto humana.

À Universidade Federal da Fronteira Sul, *campus* Cerro Largo, o corpo docente, técnicos administrativos e de laboratórios, à direção e demais terceirizados pela solicitude e competência, oportunizando o êxito nesta caminhada.

RESUMO

A contaminação de águas subterrâneas e superficiais, como lagos e rios por nitratos provêm principalmente do uso excessivo de fertilizantes nitrogenados e da disposição inadequada de resíduos animais, urbanos e industriais no meio ambiente. A presença de nitrato em águas pode causar riscos à saúde de crianças e mulheres grávidas, limitando assim o uso direto desses recursos de para o consumo humano, já que esse contaminante apresenta alta solubilidade e estabilidade, e os tratamentos convencionais não são capazes de removê-lo. Por isso, este trabalho propôs o estudo de um tratamento para remoção de nitrato de águas através da técnica de adsorção, utilizando como adsorvente a sílica gel reaproveitada, após um processo de limpeza. Primeiramente, foi realizado um processo de limpeza da sílica gel utilizada como areia sanitária de felinos, com a finalidade de remover a matéria orgânica presente da sílica e descontaminá-la. A água em estudo foi sintetizada no laboratório para conter as concentrações determinadas de nitrato. Determinou-se o ponto de carga zero e definiu-se o pH para realização dos ensaios de adsorção. Os ensaios de adsorção foram realizados para três temperaturas e 4 concentrações diferentes. Determinou-se a cinética de adsorção e os parâmetros termodinâmicos da adsorção. Nos ensaios de adsorção, as soluções apresentaram equilíbrio nos primeiros minutos de contato e indicam que quanto maior for a concentração inicial, maior será a quantidade adsorvida. Para temperatura de 30 °C o modelo cinético de pseudo-segunda ordem se ajustou melhor aos dados. Nos primeiros minutos de adsorção os valores adsorvidos são equivalentes em relação a temperatura, ao longo do tempo há uma diminuição da remoção de nitrato com a diminuição da temperatura. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o processo é exotérmico e de natureza física.

Palavras chave: Adsorção. Nitrato. Tratamento de Águas. Reutilização sílica gel.

ABSTRACT

Underground and superficial water contamination, such as lakes and rivers, by nitrates, come mainly from the excessive use of nitrogen fertilizers and from the inadequate disposal of animal, urban and industrial waste in the environment. The presence of nitrate in water can cause health risks to children and pregnant women, thereby, limiting the direct use of these resources to humane consumption, since this contaminant presents high solubility and stability, and conventional treatments are not able to remove it. Therefore, this essay proposed the study of a treatment to remove nitrate from water through adsorption technique, using as absorbent reused silica gel, after a cleaning process. First, it was made a cleaning process of silica gel used as sanitary sand for cats, in order to remove organic residues presented on it, and decontaminate it. The water in question was synthesized in lab to contain the determined concentration of nitrate. It was determined the zero loading point and it was defined pH to the adsorption tests. Adsorption tests were performed at three temperatures and four different concentrations. The adsorption kinetics and the thermodynamic parameters of the adsorption were determined. In the adsorption tests, the solutions presented balance in the first few minutes of contact and indicated that as higher is the initial concentration, higher will be the adsorbed amount. At 30 °C the kinetic model of pseudo second order fitted better to the data. In the first adsorption minutes the adsorbed values are equivalent in relation to temperature, over time there is a decrease in nitrate removal with the decrease in temperature. The thermodynamic parameters indicate that the process is exothermic and physical in nature.

Keywords: Adsorption. Nitrate. Water Treatment. Silica Gel reuse.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Sílica-gel antes do processo de limpeza.	26
Figura 2 - (a) Sílica-limpa, (b) Sílica nova.....	26
Figura 3 - Medida do potencial zeta para a magnetita.....	27
Figura 4 - Gráfico da curva das concentrações do nitrato.	28
Figura 5 - Quantidade adsorvida de nitrato versus tempo para a sílica limpa, 30°C.	29
Figura 6 - Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do Nitrato na sílica gel, 30°C.	29
Figura 7 - Quantidade adsorvida de nitrato na sílica em três diferentes temperaturas.....	30
Figura 8 - Modelo de pseudo-segunda-ordem para três temperaturas – sílica limpa.....	31
Figura 9 - Gráfico de Arrhenius para adsorção de nitrato na sílica limpa.....	32
Figura 10 - Gráfico de Eyring para adsorção na sílica limpa.	32
Figura 11 - Quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção versus concentração inicial, 30°C, para a sílica limpa.....	33
Figura 12 - Isotermas de adsorção de Langmuir do Nitrato na sílica limpa, 30°C.....	34
Figura 13 - Isotermas de adsorção de Freundlich do Nitrato na sílica limpa, 30°C.	35
Figura 14 - Gráfico da equação de Van't Hoff para a sílica limpa.....	36

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do nitrato em sílica limpa a 30°C.....	30
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos em três diferentes temperaturas para a sílica limpa.	31
Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a sílica limpa.	33
Tabela 4 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para temperatura de 30° C.	35
Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção.	36

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	OBJETIVOS	12
1.1.1	Objetivo Geral	12
1.1.2	Objetivos Específicos.....	12
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	13
2.1	NITRATO.....	13
2.2	SÍLICA GEL	15
2.3	ADSORÇÃO	17
2.4	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	17
2.5	EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO.....	20
2.5.1	Isoterma de Langmuir	20
2.5.2	Isoterma de Freundlich	20
2.6	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS.....	21
2.7	LEGISLAÇÃO AMBIENTAL	22
3	METODOLOGIA.....	23
3.1	PREPARO DO ADSORVENTE (SÍLICA-GEL)	23
3.2	VERIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA	23
3.3	CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA SÍLICA-GEL	24
3.4	PREPARO DO ADSORVATO (NITRATO)	24
3.5	ENSAIO DE ADSORÇÃO	24
4	RESULTADOS	26
4.1	LIMPEZA DA SÍLICA	26
4.2	TESTE DA CAPACIDADE ADSORTIVA	27
4.3	CINÉTICA DE ADSORÇÃO	28
4.4	EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO.....	34
4.5	PARÂMETROS TERMODINÂMICOS – CALOR DE ADSORÇÃO.....	36
5	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	37
	REFERÊNCIAS	38

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional e o crescimento urbano desordenado, somados a falta de consciência ambiental da população e dos governantes são fatores que cada vez mais prejudicam a qualidade dos mananciais de água potável existente. Consequentemente, o aumento das atividades industriais e agrícolas resultam em um aumento na geração de contaminantes tóxicos, tais como ânions inorgânicos, íons metálicos, produtos químicos, orgânicos e sintéticos, os quais alteram a qualidade dos recursos hídricos disponíveis (NETO, et al. 2013).

Algumas das fontes de contaminação das águas são oriundas da aplicação de fertilizantes nitrogenados, esterco de animais em plantações, cultivo do solo, lançamento de efluentes industriais e domiciliares sem tratamento, diretamente na terra ou em solo de fácil infiltração. O nitrato é um dos subprodutos da degradação de proteínas, é persistente e altamente solúvel em água, sendo assim facilmente lixiviado aos lençóis freáticos por ação da água da chuva (BUCCO et al. 2014).

Altas concentrações de nitrato em fontes de água podem acarretar em sérios riscos para a saúde pública, podendo resultar em metemoglobinemia em recém-nascidos e deficiência de enzimas em adultos. Ainda, em adultos, há uma preocupação devido ao potencial de ligação do excesso de íon nitrato com o câncer de estômago, e em mulheres, há associação de câncer de mama com probabilidade três vezes maior naquelas que tem bebido água com maior nível de nitrato em relação as menos expostas (SILVA; BROTTTO, 2014).

Diversas técnicas são aplicadas para a remoção de nitrato de águas, incluindo a precipitação química, osmose reversa, desnitrificação biológica, eletrodialise, troca iônica e adsorção. Dentre as tecnologias mais utilizadas para tratamento de águas, a adsorção oferece flexibilidade e, em muitos casos, atinge alta qualidade na remoção de contaminantes. Os adsorventes podem ser regenerados pelo processo de dessorção para uso múltiplo, devido a natureza reversível de praticamente todos os processos de adsorção. Ainda, o processo de adsorção apresenta baixo custo de manutenção, alta eficiência e fácil operação, sendo assim, é uma das principais técnicas para remoção de nitrato de águas (NETO et al, 2013; PAN et al, 2012).

Os materiais adsorventes utilizados no processo de adsorção têm sido investigados mais profundamente, devido a vasta gama de materiais que podem ser utilizados, alguns dos mais importantes são o carvão ativado, alumina ativada, zeólitas, e entre outras opções a sílica-gel (PAN et al, 2012).

A sílica-gel pode ser preparada a partir da reação entre silicato de sódio e ácido, sendo esse um material quimicamente inerte, polar, não tóxico, estável em temperaturas de até 400 °C, densidade de carga superficial próxima de zero entre pH 3,0 – 8,0 e encontra-se na forma amorfa de SiO₂ (HARBS, 2012; PUZIY et al. 2007).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo recuperar a sílica-gel utilizada como areia sanitária de felinos e reaproveitá-la com um material adsorvente, para a adsorção do Nitrato diluído em água destilada.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Recuperar e avaliar da sílica-gel utilizada como areia sanitária de felinos, através de processos de limpeza deste material;
- Determinar as condições de operação da adsorção: pH, agitação, temperatura e concentração inicial da solução;
- Avaliar o equilíbrio de adsorção de Nitrato de águas através da sílica-gel recuperada;
- Avaliar a cinética e termodinâmica da adsorção;

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 NITRATO

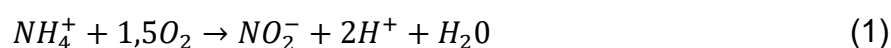
Nos últimos anos, as atividades agrícolas e industriais têm aumentado significativamente, e conseqüentemente, uma geração maior de poluentes tóxicos, tais como ânions inorgânicos, substâncias químicas e orgânicas sintéticas e íons metálicos (COSTA et al. 2016; BARTUCCA et al. 2016).

Um grande número de ânions inorgânicos, dentre eles o nitrato (NO_3^-), tem sido encontrado em concentrações elevadas em fontes de água, as quais têm como finalidade o abastecimento público, o qual representa uma preocupação global devido a toxicidade do mesmo. O nitrato, possivelmente, é o contaminante mais presente em águas subterrâneas do mundo, devido a sua persistência e alta solubilidade em água, resultando em uma grave ameaça a população que consome essa água contaminada (HOU et al. 2015; COSTA et al. 2016).

Um dos principais elementos bioquímicos do planeta juntamente com o carbono, oxigênio, enxofre e fósforo é o nitrogênio, os quais são de grande importância para a manutenção da vida e muito representativo na atmosfera, apresentam-se nas formas de amônia (NH_3), nitrato (NO_3^-) e também na forma elementar N_2 (KARVAT, 2017).

Diversos resíduos são liberados para o meio ambiente quando a atuação de bactérias sobre a matéria orgânica nitrogenada, entre eles a amônia. A qual combina-se com água do solo formando hidróxido de amônia, que, ionizando-se, produz NH_4^+ (íon amônio) e OH^- (hidroxila) (COSTA, 2016).

Conforme a Reação (1), o primeiro estágio do processo é a oxidação do íon amônio a nitrito. A oxidação microbiana do íon amônio ocorre em diferentes estágios, envolvendo bactérias nitrificantes quimioautotróficas, que utilizam amônio ou nitrito como uma fonte de energia, oxigênio comoceptor final de elétrons, amônio como fonte de nitrogênio e carbono como fonte de carbono (COSTA, 2016; FRANCO NETO, 2011).



O nitrito é oxidado a nitrato, em um segundo estágio (equação 2). Nitritos como resíduos nitrogenados são produzidos pela oxidação dos íons amônio, que são liberados para o meio ambiente. Os mesmos são absorvidos e utilizados como fonte de energia por bactérias

quimiossintetizantes do gênero *Nitrobacter*. Os nitratos são formados através da oxidação dos nitritos, conforme Reação (2) (COSTA, 2016; FONSECA, 2008).

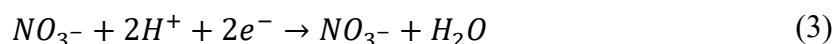


O nitrato é naturalmente encontrado em baixas concentrações em águas subterrâneas, porém o aumento das concentrações pode ocorrer devido a atividades antropogênicas, a partir de uso de fertilizantes orgânicos e inorgânicos e o despejo *in situ* de sistemas de saneamento (COSTA, 2016; BARTUCCA et al, 2016).

O excesso de nitrogênio sintético nem sempre é assimilado pelo ciclo do nitrogênio. Tal excesso é lixiviado para rios, lagos e águas subterrâneas, os quais podem estar contaminados com nitrato.

Algumas fontes de contaminação por nitrato são derivadas de atividades antropogênicas nas águas como o excremento de animais, fertilizantes nitrogenados e efluentes domésticos. Outra fonte potencial desse contaminante é a aplicação de dejetos animais em lavouras, para a fertilização do solo ou as grandes criações de animais em confinamento (gado, porco e cavalo) (COSTA, 2016; BARBOSA, 2005).

Altas concentrações de nitrato em fontes de água podem acarretar em sérios riscos para a saúde pública, podendo resultar em metemoglobinemia em recém-nascidos e uma deficiência de enzimas em adultos. No estômago de bebês, as bactérias reduzem parte do íon nitrato em íon nitrito, conforme a Reação (3) (BAIRD; CANN, 2011):



O nitrito combina e oxida os íons de ferro na hemoglobina no sangue de Fe^{2+} a Fe^{3+} , evitando a adsorção e transferência de oxigênio para as células. A hemoglobina contendo Fe^{3+} é designada como metenoglobina, o bebê se torna azul e sofre interrupções na sua respiração. Nos adultos, ocorre o mesmo processo de forma mais rápida, já nos bebês esse processo é lento (BAIRD; CANN, 2011).

O nitrato possui elevada estabilidade e solubilidade, o que dificulta a remoção deste íon da água utilizando as tecnologias convencionais de tratamento de água, sendo necessário tratamentos especiais para a diminuição da concentração a níveis aceitáveis (LOGANATHAN et al, 2013). Esta dificuldade de remoção de nitrato resultou no desenvolvimento de várias

técnicas de purificação com base em processos físico-químicos e biológicos, para remover ou reduzir a concentração de nitrato. Dentre as técnicas disponíveis, as mais utilizadas são: troca iônica, tecnologia de membranas, adsorção e tratamento biológico (COSTA, 2016).

A adsorção tem sido empregada com sucesso na remoção de nitrato de água. Consiste em um processo de transferência de massa entre o adsorvente e o adsorvato. Para ser eficiente o processo, é necessário o adsorvente ser de alta capacidade de adsorção, alta seletividade, longa vida e, preferencialmente, estar disponível em grande quantidade a um baixo custo (COSTA, 2016; BARBOSA, 2005).

Mosneag et al. (2013) em seus estudos utilizou carvão ativado granular em águas subterrâneas no distrito de condado de Cluj, na Romênia, e observou excelentes resultados de adsorção de nitrato. Houve uma considerável diminuição das concentrações de NO_3^- mediante o aumento da temperatura.

Costa et al. (2014) avaliaram o uso de aluminas modificadas para a remoção de nitratos em água, variando o pH. Observaram uma redução de 50% de nitrato utilizando alumina em pó, não havendo variação de pH. Ainda, empregando reação de hidrogenação obtiveram resultados favoráveis, adsorvendo 64% da concentração inicial de nitrato, em três horas.

2.2 SÍLICA GEL

A sílica como é conhecida, é o composto químico dióxido de silício, em todas as suas formas (cristalina, amorfa, hidratada ou hidroxilada). É o composto químico mais abundante em peso na crosta terrestre (aproximadamente 60 % em peso).

A sílica apresenta densidade entre 2-3 g/cm³ e índice de refração entre 1,5-1,6. Tem elevada resistência térmica, com ponto de fusão em 1700°C.

A unidade estrutural da sílica e dos silicatos é o tetraedro (SiO_4), em que o átomo de silício, em posição central, coordena com quatro átomos de oxigênio. Esse arranjo permite a formação de uma rede cristalina tridimensional, através do compartilhamento dos oxigênios tetraédricos com grupos vizinhos.

Os depósitos de sílica existem em todas as regiões da Terra e são formadas em diferentes eras geológicas. A mineração comercial da sílica ocorre em depósitos ricos em quartzo livre, quartzitos e, em arenitos, para obter um produto chamado areia de sílica.

Atualmente, existem diversos fabricantes de sílica que utilizam denominações próprias para o produto, bem como diversas formas de comercialização, conforme os métodos de produção e as necessidades de uso.

A sílica tem sido utilizada como adsorvente nos processos de adsorção para a remoção de diversos contaminantes. É utilizada na sua forma natural, bem como nas mais variadas modificações.

Souza et al. 2014, estudou as condições de equilíbrio de adsorção de nitrogenados em diesel com um teor de 0,12% m/m de nitrogênio e 0,60% m/m de enxofre, utilizando uma amostra de sílica. Adicionalmente, também foi monitorada a remoção dos compostos sulfurados.

Silva et al. 2017, focou em sintetizar um material formado por partículas nanomagnéticas encapsuladas com sílica mesoporosa para remoção do corante azul de metileno (AM) de solução aquosa. O material obtido agrega a característica adsorvente da sílica mesoporosa, com o magnetismo do núcleo nanomagnético. Deste modo, após a adsorção do corante pela sílica, o processo de separação magnética é empregado para retirar o material do meio aquoso.

Hamoudi et al. 2007, estudou a adsorção de íons nitrato e fosfato monovalente a partir de soluções aquosas em sílica mesoporosa. O adsorvente foi preparado através de um método de enxerto pós-síntese, usando aminopropiltriétoxissilano, seguido de acidificação em solução de HCl para converter os grupos amino de superfície anexados em porções de amônio. O adsorvente foi determinado como sendo eficaz para a remoção de ambos os ânions. À temperatura ambiente, a remoção de nitrato foi máxima em $\text{pH} < 8$, enquanto a remoção de fosfato foi maximizada em $4 < \text{pH} < 6$. Os resultados também mostraram que a capacidade de adsorção diminuiu com o aumento da temperatura.

Ebrahimi et al. 2014, avaliou a remoção de nitrato de solução aquosa utilizando a sílica mesoporosa MCM-41 funcionalizada com o grupo diamina. Os resultados revelaram que a adsorção de nitrato no sistema descontínuo apresenta alta capacidade de adsorção (15,74 mg/g) e porcentagem de remoção (75%). A capacidade máxima de adsorção também foi atingida no tempo de contato 15 min para remoção do ânion nitrato. Os resultados do presente estudo mostraram que a sílica pode ser utilizada como adsorvente adequado para a remoção de ânions de nitrato de ambientes aquáticos.

2.3 ADSORÇÃO

Adsorção é o termo utilizado para descrever o fenômeno físico-químico onde componentes de um fluido (adsorvato) são transferidos para a superfície de um sólido (adsorvente). O processo ocorre em uma interfase entre duas fases, formada por um dos sistemas: líquido-líquido, gás-líquido, gás-sólido ou líquido-sólido (ATKINS, 1999).

No sistema líquido-sólido, ocorre a transferência de uma ou mais espécies de adsorvato para a superfície do adsorvente. Neste processo, as espécies presentes no fluido são atraídas para a área interfacial devido à existência de interações com a superfície do adsorvente. Os fenômenos de adsorção são classificados quanto às interações existentes, em dois tipos: adsorção química e física (ALMEIDA, 2005).

A adsorção química ou quimissorção é um processo no qual ocorre uma troca efetiva de elétrons entre o adsorvato e o adsorvente, resultando nas seguintes características: formação de uma única camada sobre a superfície do sólido, irreversibilidade e envolvimento de uma quantidade de energia considerável, sendo assim, favorecida por um aumento de temperatura e aumento de pressão (COTTET, 2009). A adsorção química dos reagentes é envolvida por catálise heterogênea (ATKINS, 1999).

A adsorção física ou fisissorção é um fenômeno, onde geralmente, observa-se a deposição de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente, e quase sempre é reversível, ou seja, consegue-se remover as partículas adsorvidas pelo sólido, aumentando a temperatura ou a fase fluida do sistema, denomina-se este processo como dessorção. As forças atuantes na adsorção física são idênticas as forças de coesão, as forças de *Van der Waals*, que operam em estado sólido, líquido e gasoso. As energias são relativamente baixas e o equilíbrio é rapidamente atingida (COTTET, 2009).

2.4 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Na técnica de banho finito, uma massa conhecida de adsorvente (m) é adicionada a certo volume (V) de solução de soluto com uma concentração inicial (C_0) sob determinada agitação durante um certo tempo de contato e a uma dada temperatura. A diminuição da concentração do adsorvato inicial do adsorvato indica a quantidade que foi adsorvida no adsorvente sólido.

Um simples balanço de massa, supondo que o inerte não é adsorvido, entre as concentrações iniciais e finais (C_e), a uma temperatura constante, fornece o ponto de equilíbrio para um sistema conforme a Equação (1).

$$q = \frac{C_0 - C_e}{m} V \quad (1)$$

O equilíbrio é estabelecido quando a quantidade de adsorvato sobre o adsorvente está em equilíbrio com o restante livre na solução, ou seja, quando não ocorre mais a transferência de massa. O q na equação é a massa do soluto adsorvida sobre a superfície do adsorvente por unidade de massa (COLPANI, 2012; CURBELO, 2006).

A cinética de adsorção foi estudada aplicando-se modelos de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem.

A cinética de pseudo-primeira ordem foi proposta por Lagergren em 1898, descrita na Equação 2.

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad (2)$$

Em que, k_1 representa a constante da taxa de adsorção de pseudo-primeira ordem (s^{-1}), q_e e q são as quantidades adsorvidas por grama de adsorvente no equilíbrio e no tempo t , respectivamente (mg/g). A constante de velocidade de pseudo-primeira ordem (k_1) é determinada pela inclinação da reta, Equação 3, linearizada a partir da Equação 2, do gráfico $\ln(q_e - q)$ versus t .

$$\ln(q_e - q) = \ln q_e - k_1 t \quad (3)$$

A cinética de pseudo-segunda ordem é fundamentada na adsorção de equilíbrio, descrita na Equação 4.

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad (4)$$

Em que, k_2 (h g/mg) é a constante de pseudo-segunda ordem, q é a quantidade adsorvida no tempo t e q_e (mg/g) é a quantidade adsorvida no equilíbrio. A constante k_2 pode ser calculada pela Equação 5, a partir da linearização da Equação 4.

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (5)$$

A velocidade de vários processos físicos e químicos aumenta com o acréscimo da temperatura, verificando-se uma dependência entre a temperatura e a constante de velocidade de adsorção. A partir da constante de velocidade em três temperaturas diferentes pode-se construir um gráfico de $\ln k$ versus $1/T$ de acordo com a equação de Arrhenius, Equação 6.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

Em que k é a constante de velocidade da adsorção, A o fator de frequência de Arrhenius, E_a é a energia de ativação, R a constante dos gases ideais ($8,314 \text{ J/mol K}$) e T a temperatura (K).

A entalpia (ΔH^*), entropia (ΔS^*) e energia livre de Gibbs (ΔG^*) de ativação podem ser calculadas de acordo com a equação de Eyring, conforme Equação 7, através do gráfico $\ln k/T$ versus $1/T$.

$$\ln \frac{k_{ads}}{T} = \ln \left(\frac{k_b}{h} \right) + \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \quad (7)$$

Em que k_b é a constante de Boltzmann e h é a constante de Plank. O valor de entalpia e entropia de ativação pode ser calculado através dos coeficientes angular e linear, ambos se relacionam com a energia livre de Gibbs através da Equação 8.

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T \Delta S_{ads}^0 \quad (8)$$

Valores positivos de entalpia implicam em natureza endotérmica e valores negativos indicam adsorção de natureza exotérmica. A variação da entalpia devido a quimissorção tem valores entre 40 e 120 KJ/mol (ERDEM et al. 2009), então valores menores que estes indicam que a natureza da adsorção é física, envolvendo forças de atrações fracas. A entropia analisa a desorganização na interface adsorvato/adsorvente, e valores positivos são interpretados como aumento na desorganização na interface. O valor da energia livre de Gibbs indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo indica que a adsorção é espontânea (ERDEM et al. 2009).

2.5 EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO

2.5.1 Isoterma de Langmuir

A Isoterma de Langmuir é um modelo teórico que considera que as moléculas são adsorvidas em sítios ativos bem definidos e localizados. Cada sítio ativo acomoda apenas uma molécula adsorvida e é a mesma para todos os sítios ativos. Não existe interação entre as moléculas adsorvidas. A Isoterma de Langmuir é descrita pela Equação (9).

$$q_e = \frac{QK_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (9)$$

Em que, q_e é a concentração de equilíbrio na fase estacionária (mg g^{-1}), C_e é a concentração de equilíbrio na fase fluída (mg L^{-1}), o Q (mg g^{-1}) a quantidade máxima adsorvida em uma monocamada, a constante de Langmuir é K_L (L mg^{-1}) a qual representa a razão entre a taxa de adsorção e dessorção, portanto, valores elevados indicam forte afinidade do íon pelos sítios do adsorvente.

Os parâmetros K_L e Q podem ser calculados através dos coeficientes angular e linear de um gráfico C_e/q_e versus C_e , com Equação (10).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{QK_L} + \frac{C_e}{Q} \quad (10)$$

2.5.2 Isoterma de Freundlich

A Isoterma de Freundlich é um modelo empírico, representado por uma equação exponencial, o qual considera que as energias entre os sítios ativos não são iguais e que não prevê a saturação superfície do adsorvente, isto posto, admite a adsorção infinita de um adsorvato sobre uma superfície (REED; MATSUMOTO, 1993) A Equação (11) define a Isoterma de Freundlich.

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (11)$$

Em que, K_F ($L \text{ mg}^{-1}$) e n são constantes empíricas relacionadas ao sistema adsorvente/adsorvato. A partir da linearização da equação de Freundlich, Equação (12), obtêm-se os parâmetros K_F e n .

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (12)$$

Em que, $\ln K_F$ é coeficiente da reta correspondente e $1/n$ é o coeficiente angular. O parâmetro $1/n$ está relacionado a heterogeneidade e varia entre 0 e 1, quanto maior o valor de n mais favorável é a adsorção, e uma superfície mais heterogênea (COTTET, 2009).

2.6 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS

Os parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção, como a variação da energia livre de Gibbs, entalpia e entropia, podem ser determinados a partir da relação entre a constante de equilíbrio e a temperatura, a partir da Equação (13), denominada equação de Van't Hoff.

$$\ln K_L = -\frac{\Delta_{abs}H^0}{RT} + \frac{\Delta_{abs}S^0}{R} \quad (13)$$

Em que, K_L é a constante de equilíbrio da adsorção; R a constante dos gases ideais ($R = 8,314 \text{ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$) e a T (K) a temperatura. Partindo desta equação, constrói-se um gráfico colocando-se $\ln K_L$ em função de $1/T$, originando uma reta que fornece os valores dos parâmetros termodinâmicos, onde a entalpia padrão, $\Delta_{abs}H^0$, e a entropia padrão, $\Delta_{abs}S^0$, são obtidos através dos coeficientes linear e angular da reta, respectivamente. Com o valor de $\Delta_{abs}H^0$ e $\Delta_{abs}S^0$ é possível calcular a energia livre padrão de Gibbs a partir da relação termodinâmica, Equação (14).

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad (14)$$

O valor de ΔG_{ads}^0 indica a espontaneidade do processo de adsorção e seu valor negativo, implica dizer que a adsorção é espontânea. A natureza da adsorção, endotérmica ou exotérmica, é informada pela entalpia, com $\Delta H_{ads}^0 > 0$ indica natureza endotérmica e $\Delta H_{ads}^0 < 0$ indica adsorção de natureza exotérmica (COLPANI, 2012).

2.7 LEGISLAÇÃO AMBIENTAL

Segundo a Portaria de Consolidação nº 5, de 28 de setembro de 2017, o valor máximo permitido de nitrato (como N) na água potável é de 10 mg/L, valores acima deste podem causar problemas sérios de saúde.

Segundo a Resolução CONAMA Nº 357, de 17 de março de 2005, o valor máximo de lançamento de efluentes para nitrato é de 10,0 mg/L N, para rios classificados como de classe 1 – água doce. Posteriormente, a Resolução CONAMA Nº 357/2005 foi complementada pela Resolução CONAMA Nº 430, de 13 de maio de 2011, a qual inseriu o contaminante nitrato no Nitrogênio Amomiacal total e seu valor máximo permitido de lançamento é de 20,0 mg/L N.

3 METODOLOGIA

Os procedimentos experimentais foram realizados no Laboratório de Águas e Ecotoxicologia da Universidade Federal da Fronteira Sul, campus Cerro Largo - Rio Grande do Sul.

3.1 PREPARO DO ADSORVENTE (SÍLICA-GEL)

A Sílica-gel testada como adsorvente no presente trabalho foi utilizada previamente em uma caixa, que tem como finalidade servir de local para os animais domésticos fazerem suas necessidades fisiológicas. A Sílica-gel utilizada como adsorvente é da marca “*PIPICAT*” Sílica cristal, usada como areia sanitária de felinos domésticos. No caso em questão, a Sílica-gel foi utilizada como areia sanitária de um felino. Foi testada como adsorvente a Sílicas-gel já utilizadas, após um processo de limpeza das mesmas.

O processo de tratamento para limpeza da Sílica-gel proposto por MAIA et al. (2013), consistiu em utilizar 100 gramas de Sílica-gel residual, onde inicialmente lava-se a sílica com 500 mL de água destilada, para remoção de materiais grosseiros, após a lavagem, deve-se deixar a amostra decantar por aproximadamente 40 minutos. Posteriormente, remove-se a água e trata-se a sílica com aproximadamente 190 mL de Peróxido de Hidrogênio (30%) na presença de radiação solar por aproximadamente 5 horas. Na sequência, adiciona-se 200 mL de Hipoclorito de Sódio (2,5%), o qual deve permanecer no adsorvente por 48 horas, reagindo de forma combinada com o Peróxido de Hidrogênio remanescente. Após o período de 48 horas, retira-se o excesso dos reagentes químicos do material adsorvente lavando-o duas vezes com porções de 1 L de água destilada. Por fim, a sílica-gel foi seca/ativada em estufa a uma temperatura de $100 \pm 10^{\circ}\text{C}$ por um período de 24 h.

3.2 VERIFICAÇÃO DA REMOÇÃO DA MATÉRIA ORGÂNICA

Chang et al. (1998), encontrou forte correlação de Demanda Química de Oxigênio (DQO), Carbono Orgânico Total (TOC) e Demanda Bioquímica de Oxigênio (DQO), com a Absorvância no comprimento de onda em comprimento de onda de 254 nm. A partir deste conceito, utilizar ferramentas de varredura espectral oferece vantagens pelo seu baixo custo além de sua precisão e pouco tempo de análise.

Para verificar se ainda haveria presença de matéria orgânica na sílica gel após o processo de limpeza da mesma, adicionou-se 5 g de sílica em 100 mL de água destilada e mantem-se sob agitação de 250 rpm por 10 minutos, seguida de análise no espectrofotômetro com comprimento de onda de 254 nm. Realizou-se esta análise tanto para a sílica que passou pelo processo de limpeza, quanto para a sílica nova, que não teve contato com matéria orgânica.

3.3 CAPACIDADE DE ADSORÇÃO DA SÍLICA-GEL

Definiu-se o ponto de carga zero da sílica-gel utilizando 6 amostras de 0,5 gramas cada de sílica-gel. As amostras foram colocadas em *becker* com 25 mL de solução KCl 0,1M, pH de 5, 6, 7, 8, 9 e 10. Os valores de pH foram ajustados com Ácido Sulfúrico 0,1M e hidróxido de Potássio 0,1M. Após 24 horas de contato sob agitação de 250 rpm, realizou-se a leitura do pH das amostras. Para detectar o ponto de carga zero, traçou-se a curva pH_i (inicial) *versus* ΔpH ($pH_i - pH_f$), sendo o pH inicial menos o pH final, ou seja, antes e após o contato da solução com o adsorvente.

O ponto de carga zero corresponde ao valor de pH em que a soma das cargas na superfície do adsorvente é igual a zero, onde a solução apresente pH inicial igual ao pH final. A carga líquida na superfície do adsorvente será positiva quando o pH_i da solução for menor do que o ponto de carga zero, e negativa quando estiver acima desse.

3.4 PREPARO DO ADSORVATO (NITRATO)

A água de estudo utilizada foi preparada a partir de 5 concentrações diferentes, 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg/L de nitrato em água destilada, em um *Erlenmeyer*. Para preparo da solução estoque de Nitrato, secou-se uma quantidade de Nitrato de Potássio em uma estufa a 105° C por 24h, após, dissolveu-se 0,722 g em água e diluiu-se em 1000 mL de água destilada, obtendo-se concentração de 100 mg/L. A partir dessa solução, foram obtidas as concentrações utilizadas através de diluições.

3.5 ENSAIO DE ADSORÇÃO

Para a realização dos ensaios de adsorção, colocou-se dois gramas de sílica-gel em 125 mL de solução de nitrato nas concentrações controladas de 1; 5; 10; e 20 mg/L, sob agitação de

200 rpm, nas temperaturas de 25; 30 e 40 °C. Alíquotas de 1,5 mL foram retiradas a cada 5 minutos na primeira meia hora. Após a mesma alíquota foi retirada a cada 30 minutos, até atingir o equilíbrio.

A análise do nitrato foi realizada através do método colorimétrico da Brucina (FRIES, 1977), o qual consiste na reação do nitrato com a brucina (um alcaloide) em meio ácido produzindo uma solução com coloração amarela. Esta cor amarela que é produzida é proporcional à sua concentração na amostra, essa amostra é levada a um espectrofotômetro onde se realiza a medição da absorvância através da emissão de um feixe de radiação UV, de comprimento de onda 410 nm, sobre a mesma.

A absorvância é a capacidade que um material tem de absorver um determinado comprimento de onda de uma radiação, e é dada pela Equação (15):

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (15)$$

Em que, I é a Intensidade de luz transmitida e I_0 a Intensidade de luz incidente.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 LIMPEZA DA SÍLICA

A limpeza da sílica-gel utilizada com areia sanitária para felinos foi realizada, conforme metodologia descrita por Maia et al. (2013), e apresentou um bom resultado, o qual pode ser verificado com a análise da absorvância a um comprimento de onda de 254 nm, o qual indica a presença, ou não, matéria orgânica. O resultado encontrado de absorvância para a sílica-gel limpa foi praticamente o mesmo, comparando com o resultado de absorvância pra a sílica-gel nova, não utilizada anteriormente.

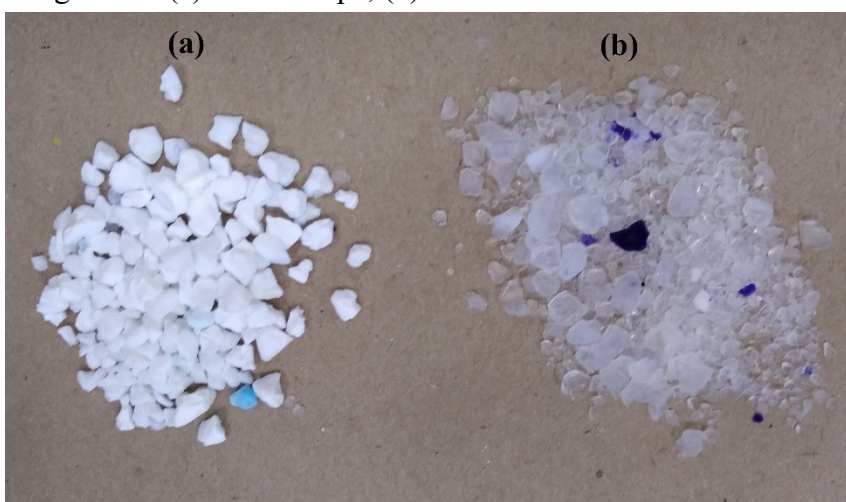
A sílica-gel antes do processo de limpeza, a sílica-gel limpa e a sílica-gel nova podem ser visualizadas conforme Figura 1, Figura 2 (a) e (b), respectivamente.

Figura 1 – Sílica-gel antes do processo de limpeza.



Fonte: Autor.

Figura 2 – (a) Sílica-limpa, (b) Sílica nova



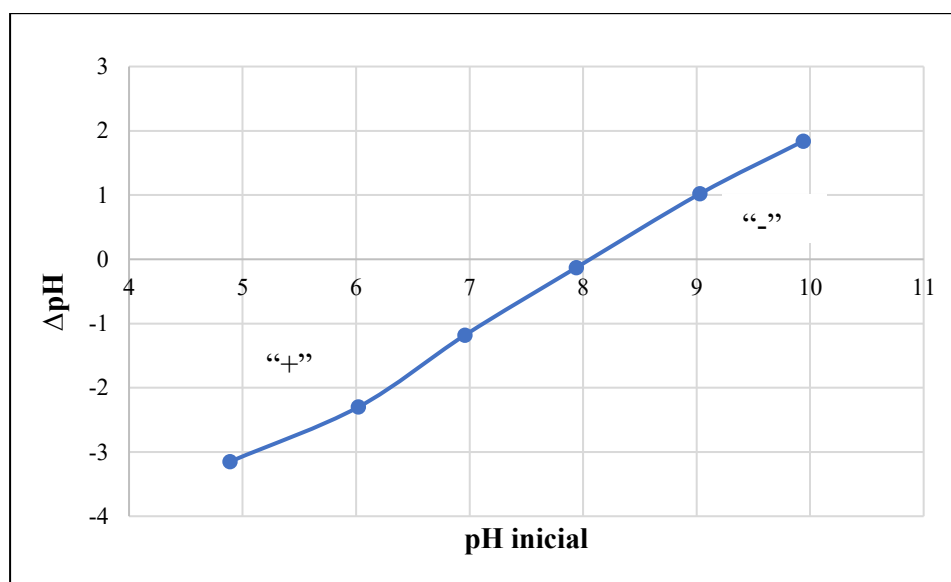
Fonte: Autor.

Após o processo de limpeza da sílica-gel tinha-se a intenção de verificar a presença de residual de amônia, a qual poderia interferir na adsorção, porém, para tal é necessário o reagente *Nessler*, o qual foi realizada a compra, e por atraso na entrega, o mesmo não chegou a tempo de realizar a verificação de amônia.

4.2 TESTE DA CAPACIDADE ADSORTIVA

Para testar a capacidade adsortiva da sílica limpa foi preciso determinar o ponto de carga zero (pH_{pcz}), que corresponde ao valor do pH em que a soma das cargas na superfície do adsorvente é igual a zero. O resultado para a sílica-limpa pode ser visto conforme Figura 3.

Figura 3 - Medida do potencial zeta para a sílica-gel.



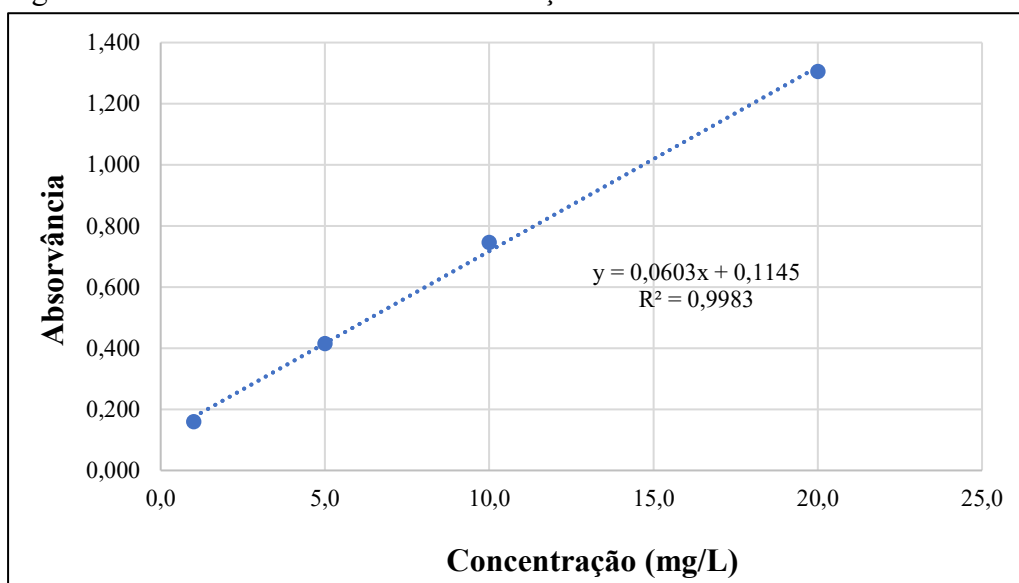
Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando que o pH_{pcz} é de 8, admite-se que o adsorvente (sílica limpa) em solução *KCl*, no qual o pH_i estiver abaixo, apresentará seus sítios ativos protonados. Como o Nitrato (NO_3^-) utilizado para os ensaios de adsorção é um ânion, a tendência é que ele seja melhor adsorvido em pH menores que 8 (COLPANI, 2012). Assim, para a realização dos ensaios de adsorção a fim da remoção de Nitrato das águas, o pH utilizado foi 6.

Foi realizada a análise de Nitrato pelo método da Brucina (FRIES, 1977), o qual consiste na reação do nitrato com a brucina (um alcaloide) em meio ácido produzindo uma solução com coloração amarela. Para o preparo da Brucina a 2 % com sulfato de sódio (reagente 1), adicionou-se 2 g de brucina para 98 g de sulfato de sódio.

Para determinação da curva de nitrato preparou-se 6 soluções de Nitrato com concentrações de 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mL . Para cada uma das concentrações realizou-se a metodologia para a determinação do Nitrato e, leu-se a absorvância no espectrofotômetro com comprimento de onda 410 nm e gerou-se uma curva da concentração do nitrato, relacionando as absorvâncias obtidas com as concentrações conhecidas, conforme Figura 4. O experimento foi realizado em triplicata, onde os pontos da curva representam o valor médio das medições.

Figura 4 – Gráfico da curva das concentrações do nitrato.

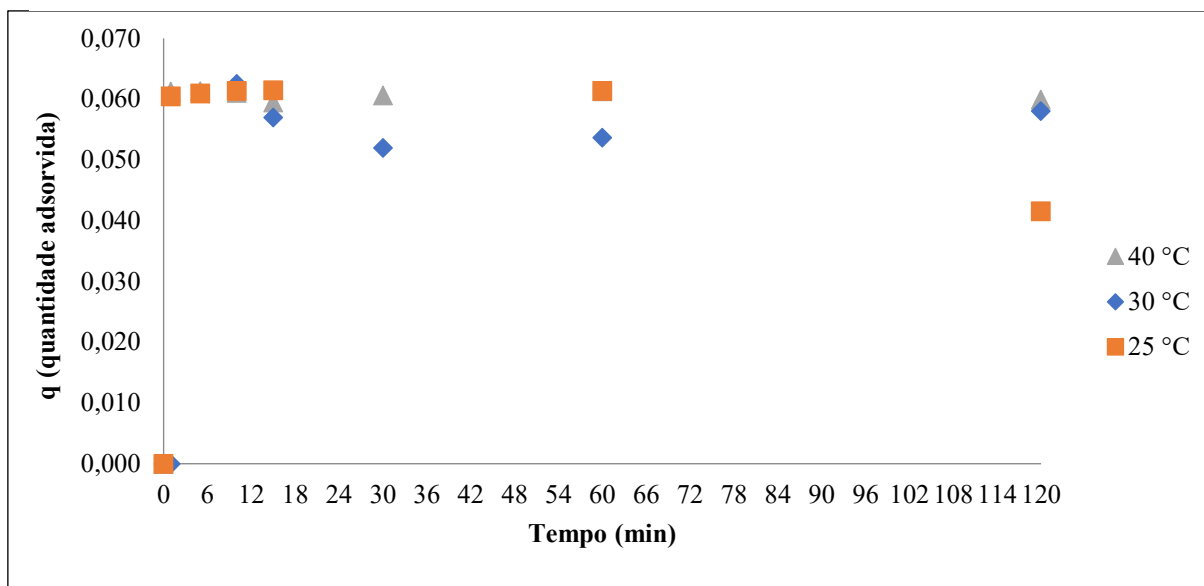


Fonte: Elaborada pelo autor.

4.3 CINÉTICA DE ADSORÇÃO

Quanto a cinética de adsorção a quantidade de nitrato adsorvido pela sílica limpa para quatro concentrações iniciais, pode ser verificada conforme Figura 5. Inicialmente seriam utilizadas cinco concentrações iniciais de nitrato, 0,1; 1,0; 5,0; 10,0 e 20,0 mg/L de nitrato, porém os ensaios de adsorção para 0,1 mg/L apresentaram resultados da concentração inicial inconsistentes, assim, não se utilizou tais resultados.

Figura 5 - Quantidade adsorvida de nitrato versus tempo para a sílica limpa, 30°C.

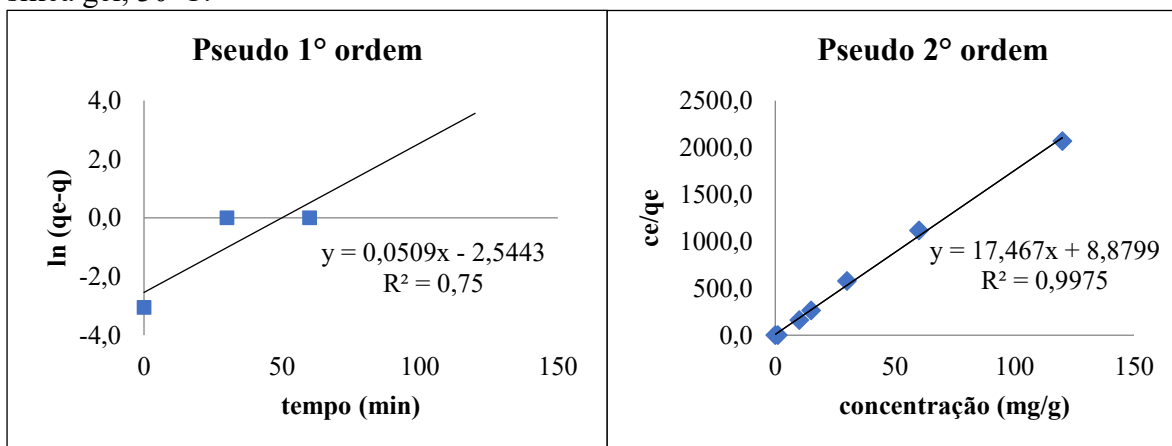


Fonte: Elaborada pelo autor.

As soluções apresentaram equilíbrio nos primeiros minutos de contato, e indicam que quanto maior a concentração de nitrato inicial, maior a quantidade que será adsorvida.

Os dados da Figura 5, ajustados para o modelo de pseudo-primeira-ordem e pseudo-segunda-ordem, são representados pela Figura 6.

Figura 93 - Modelos cinéticos aplicados aos dados de adsorção do Nitrato (1,0 mg/L) na sílica gel, 30°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Para todas as concentrações, os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Parâmetros cinéticos obtidos na adsorção do nitrato em sílica limpa a 30°C.

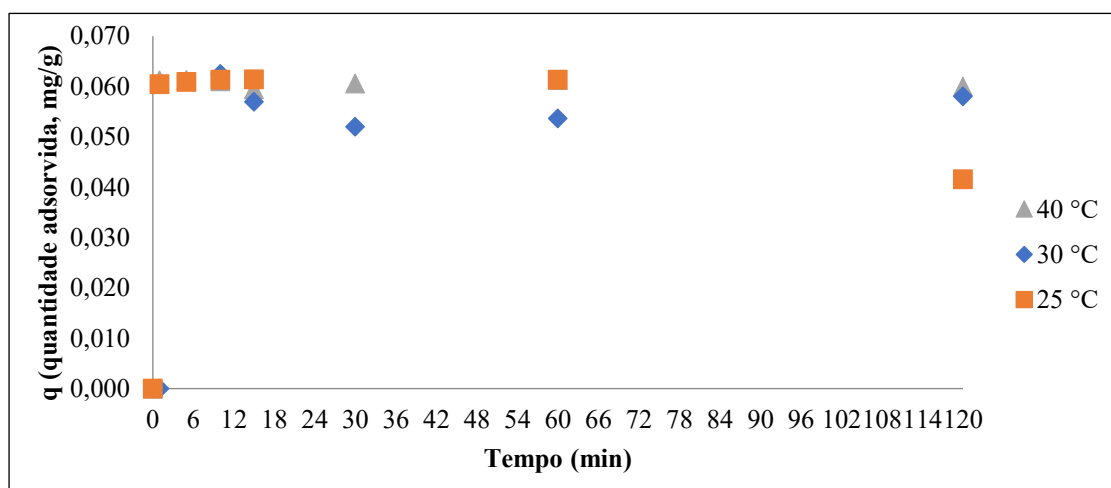
C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	r_1 (pseudo 1º ordem)	r_2 (pseudo 2º ordem)
1,0	0,0470	0,7500	0,9975
5,0	0,1975	0,8149	0,9405
10,0	0,6248	0,3293	1,0000
20,0	1,2500	0,2903	1,0000

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Tabela 1, os coeficientes de correlação para a pseudo-primeira-ordem, r_1 , variaram entre 0,2903 e 0,8149, os valores para pseudo-segunda-ordem, r_2 , variam entre 0,9405 e 1. Portanto, o modelo mais apropriado para estes dados é o modelo de pseudo-segunda-ordem, pois apresenta valores de r_2 próximos ou iguais a 1.

Quanto ao efeito da temperatura na quantidade adsorvida e na porcentagem de remoção de Nitrato pela sílica limpa a 25, 30 e 40 °C são apresentados na Figura 7.

Figura 7 - Quantidade adsorvida de nitrato (1,0 mg/L) na sílica em três diferentes temperaturas.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Nos primeiros minutos os valores de adsorção se equivalem, ao longo do tempo com o aumento da temperatura, há um aumento da remoção de nitrato, o que pode ocorrer pela influência de alguns fatores, como por exemplo: aumento de número de sítios ativos na superfície do adsorvente, moléculas com energia suficiente para interagir com a superfície do

adsorvente, diminuição da viscosidade e conseqüentemente o aumento da solubilidade e aumento da mobilidade das moléculas na solução (COTTET, 2009).

Na Tabela 2 pode ser observado que a quantidade adsorvida aumenta com a diminuição da temperatura.

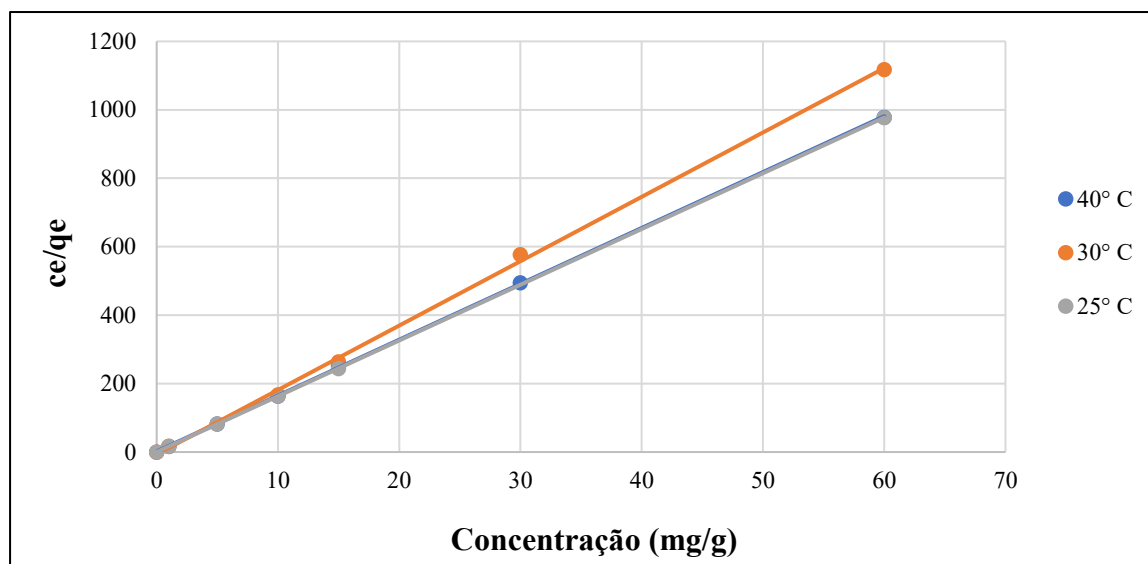
Tabela 2 - Parâmetros cinéticos em três diferentes temperaturas para a sílica limpa.

Temperatura (°C)	C ₀ (mg/L)	q _e (mg/g)	K ₂	r ₂
25	1,0	0,061	1722,0	1
30	1,0	0,047	34,3	0,9975
40	1,0	0,052	157,4	0,9999

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os dados da Tabela 2, indicam que a quantidade adsorvida aumenta com a diminuição da temperatura. Os dados foram ajustados ao modelo de pseudo-segunda-ordem, conforme Figura 8.

Figura 8 - Modelo de pseudo-segunda-ordem para três temperaturas – sílica limpa (1,0 mg/l).



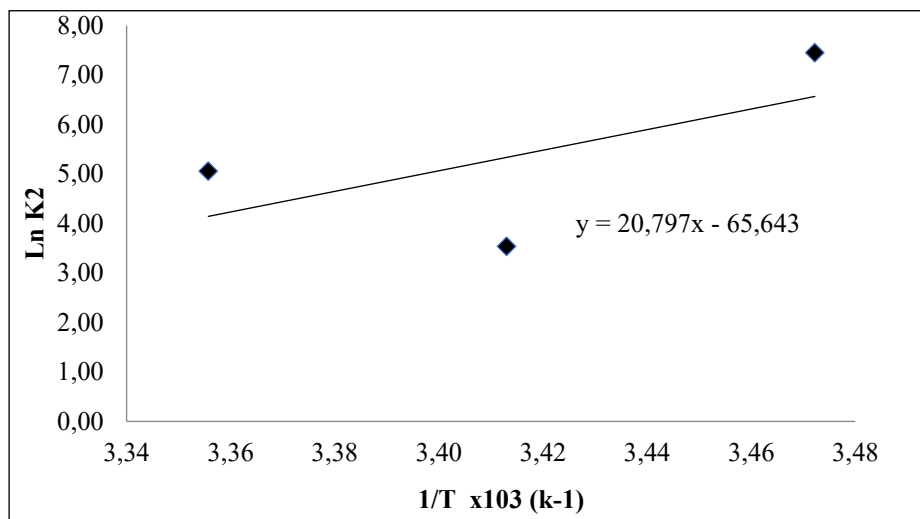
Fonte: Elaborada pelo autor.

Utilizando as constantes de velocidade, K₂, da Tabela 2, o gráfico de Arrhenius é apresentado na Figura 9 e através dele determinada a Energia de ativação (E_a).

Como a E_a ficou em (-172,6151) ou menor que 40 KJ/mol o processo é de natureza física e pode estar associado à formação de dímeros em solução, que com o aumento da

temperatura tendem a desagregar diminuindo a velocidade de adsorção (ERDEM, et al. 2009; ORGUN, et al. 2013).

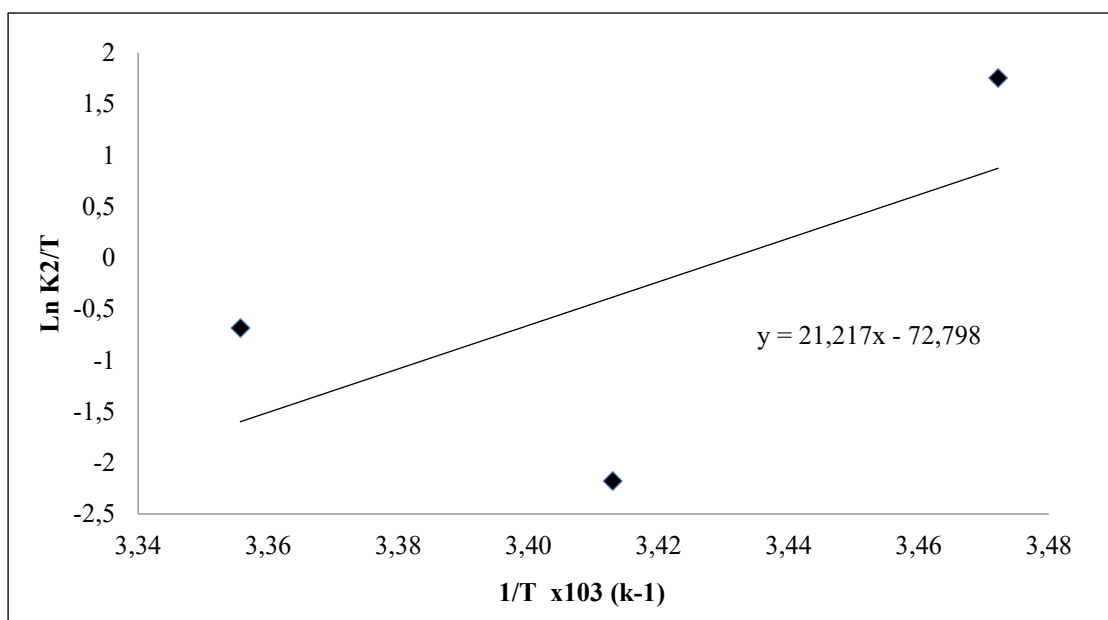
Figura 9 - Gráfico de Arrhenius para adsorção de nitrato na sílica limpa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Figura 10 mostra o gráfico de Eyring, $\ln (K_2/T)$ versus $1/T$.

Figura 10 - Gráfico de Eyring para adsorção na sílica limpa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A Tabela 3, apresenta os valores dos parâmetros termodinâmicos de ativação que foram encontrados através da Figura 10 e equação, onde $-\Delta H/R$ é o coeficiente angular, e

$\ln(Kb/R) + \Delta S/R$ é o coeficiente linear. A energia de Gibbs de ativação foi calculada à temperatura de 30° C.

Tabela 3 - Parâmetros termodinâmicos de ativação para a sílica limpa.

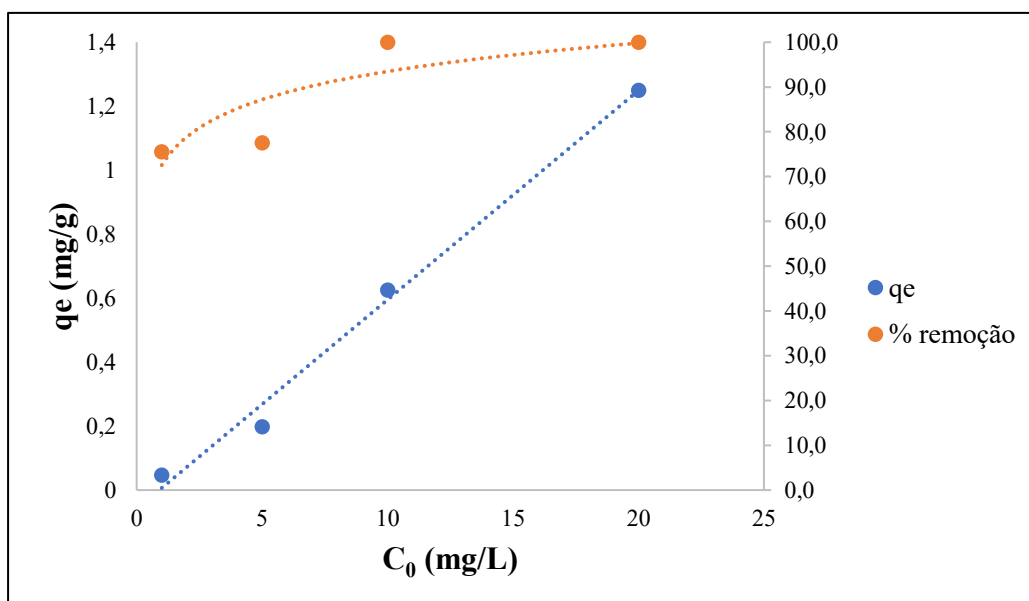
Adsorvente	Adsorvato	ΔS (J/kmol)	ΔH (J/kmol)	ΔG (J/kmol)
Sílica limpa	NO_3^-	-802,78	-2,6	243,2

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na tabela 3, o valor de ΔS negativo sugerem a diminuição da aleatoriedade do sistema adsorvente/adsorvato do complexo ativado, ou seja, uma diminuição do grau de liberdade das moléculas adsorvidas, e também sugere que nenhuma mudança ocorreu na estrutura interna da sílica pelo NO_3^- . O ΔH negativo indica que o processo é exotérmico, libera calor ao meio, e de natureza física, envolvendo fracas forças de atração. O valor ΔG (energia livre de Gibbs) positivo indica a presença de barreiras energéticas no processo de adsorção, sendo que a reação de formação do complexo adsorvente/adsorvato precisa de energia para ocorrer, sendo não espontânea.

O efeito da concentração inicial versus a quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção à 30° C está apresentada na Figura 11.

Figura 11 - Quantidade adsorvida no equilíbrio e a porcentagem de remoção versus concentração inicial, 30°C, para a sílica limpa.



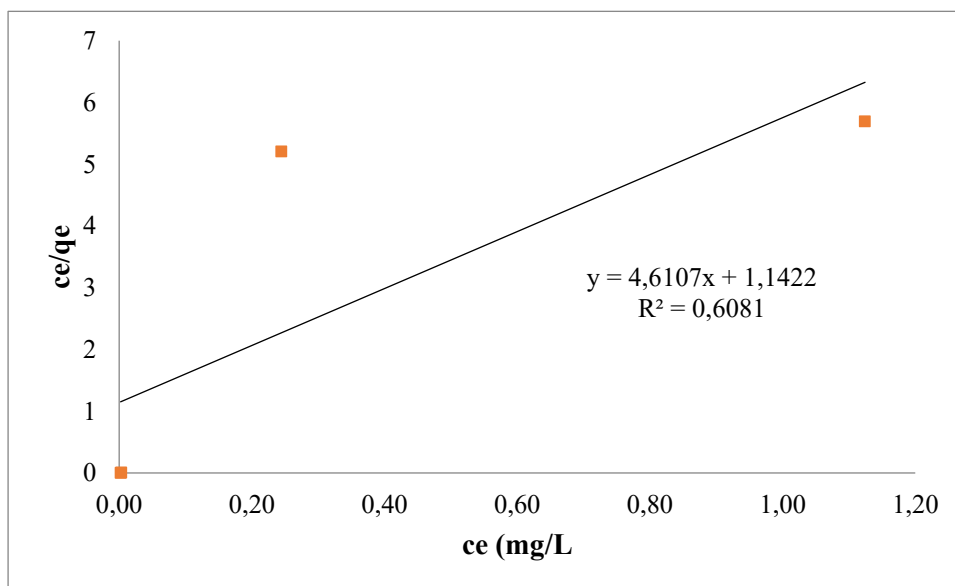
Fonte: Elaborada pelo autor.

Pode ser observado que a quantidade adsorvida em equilíbrio aumenta com o aumento da concentração inicial. As porcentagens de remoção aumentam com o aumento da concentração, a solução com 1,0 mg/L obteve cerca de 75 % de remoção, a solução com 5,0 mg/L obteve cerca de 77 % de remoção de nitrato, já as concentrações de 10,0 e 20,0 mg/L obtiveram uma remoção de 100,0 % do nitrato.

4.4 EQUILÍBRIO DA ADSORÇÃO

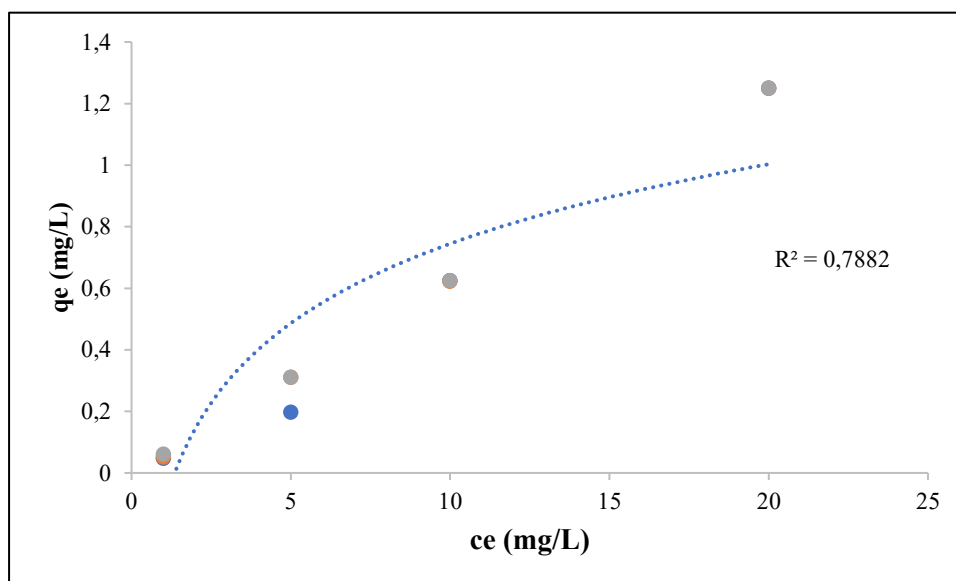
As isotermas de Langmuir e de Freundlich para 30°C são apresentadas na Figura 12 e Figura 13, respectivamente, e Tabela 4.

Figura 12 - Isotermas de adsorção de Lagmuir do Nitrato na sílica limpa, 30°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Isotermas de adsorção de Freundlich do Nitrato na sílica limpa, 30°C.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 4 - Parâmetros de Langmuir e Freundlich para temperatura de 30° C.

Parâmetros	30° C
KL (L/mg)	5,2655
Q (mg/g)	0,2169
r (Langmuir)	0,6081
KF (L/mg)	0,08716
1/n	-0,3672
R (Freundlich)	0,6417

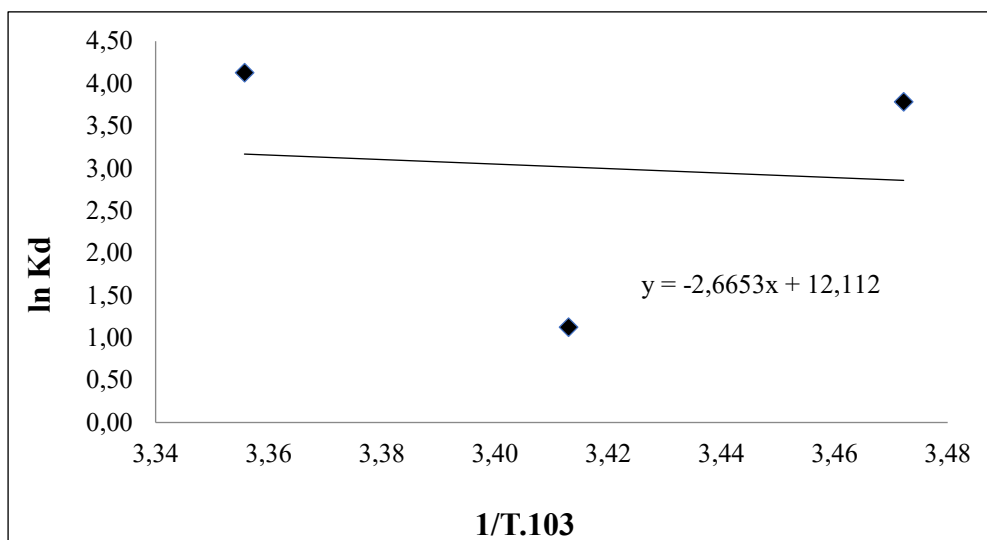
Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores dos coeficientes de correlação para o modelo de Freundlich estão mais próximos de 1 em comparação com o modelo de Langmuir, porém estão muito próximos. Assim, ambos os modelos se equivalem. Possivelmente, outra isoterma se adequaria melhor, porém não foi o objetivo deste trabalho.

4.5 PARÂMETROS TERMODINÂMICOS – CALOR DE ADSORÇÃO

A partir dos coeficientes angular e linear da Figura 14, os valores dos parâmetros termodinâmicos de adsorção são apresentados na Tabela 5.

Figura 14 - Gráfico da equação de Van't Hoff para a sílica limpa.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 - Parâmetros termodinâmicos de adsorção.

Adsorvente	Adsorvato	ΔS° (J/kmol)	ΔH° (J/kmol)	ΔG° (J/kmol)
Sílica limpa	NO_3^-	100,69	22,15	-30,48

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um valor positivo para ΔS_{ads}^0 sugere que a entropia aumenta durante a adsorção. Isso indica que o sistema tende a uma maior desorganização com o aumento da aleatoriedade na interface sólido/líquido (COTTET, 2009). O valor positivo para ΔH_{ads}^0 indica que o processo do NO_3^- em sílica é de natureza física e endotérmica (SISMANOGLU *et al*, 2004). O valor de ΔG_{ads}^0 negativo indica que todos os processos ocorreram espontaneamente e de forma reversível (HASSAN *et al*, 2009).

5 CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Este trabalho demonstrou que a sílica gel, mesmo após o processo de limpeza, pode ser empregada para o tratamento de águas.

O processo de limpeza realizado na sílica gel mostrou-se eficiente para a remoção da matéria orgânica da mesma, se comparado com a sílica “nova”.

Nos ensaios de adsorção, as soluções apresentaram equilíbrio já nos primeiros minutos de contato, e indicam que quanto maior a concentração inicial, maior a quantidade que será adsorvida. O modelo cinético de pseudo-segunda-ordem melhor se ajustou aos dados.

Observou-se que nos minutos iniciais os valores adsorvidos são equivalentes em relação a temperatura, com o tempo prolongado observa-se que há uma diminuição da remoção de nitrato com a diminuição da temperatura.

Não ocorreu nenhuma mudança na estrutura interna dos grãos de sílica, conforme sugerem os valores de ΔS negativo. O valor de ΔH negativo indica que o processo é exotérmico, e de natureza física. O valor de ΔS positivo indica que a reação de formação do complexo adsorvente/adsorvato precisa de energia para ocorrer, sendo não espontânea.

As porcentagens de remoção de nitrato aumentam com o aumento da concentração inicial, a solução com 1,0 mg/L obteve cerca de 75 % de remoção, a solução com 5,0 mg/L obteve cerca de 77 % de remoção de nitrato, já as concentrações de 10,0 e 20,0 mg/L obtiveram uma remoção de 100,0 % do nitrato.

Os modelos de Langmuir e Freundlich se apresentam equivalentes, para estudos futuros se sugere o estudo de novas isotermas que se ajustem melhor aos dados experimentais de equilíbrio.

Todos os processos ocorreram espontaneamente e de forma reversível.

Para estudos futuros, recomenda-se a análise da área superficial BET e analisar qualitativamente a sílica limpa em comparação com a “sílica nova” em MEV (Microscopia Eletrônica por Varredura).

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, Carlos Alberto Policiano. **Caracterização do lutito barro branco e avaliação de sua capacidade como adsorvente de corantes usando o azul de metileno como modelo**. 2005. 158p. Tese (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, 2005.
- ATKINS, P.W; JONES, L. L. **Físico-química**. Ponto Alegre, Editora Bookman, v. 3, p. 1-159, 1999.
- BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.
- BARBOSA; Cátia Fernandes. **Hidrogeoquímica e a contaminação por nitrato em água subterrânea no bairro Piranema Seropédica-RJ**. Dissertação. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, Campinas; 2005.
- BARTUCCA, M. L. et al. **Nitrate removal from polluted water by using a vegetated floating system**, *Science of the Total Environment*, v. 542, p. 803- 08, 2016.
- BORBA, Carlos Eduardo. **Modelagem da remoção de metais pesados em coluna de adsorção de leito fixo**. 2006, 163 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2006.
- BUCCO, S. et al. Estudo da remoção de nitrato presente em água para abastecimento utilizando biomassa do bambu como adsorvente. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 25, 2014.
- CHANG, E.E.; CHIANG, P.C.; LIN, T.F. **Development of surrogate organic contaminant parameters for source water quality standards in Taiwan, ROC**. *Chemosphere*, p.593-606, v. 37, 1998.
- COLPANI, Gustavo Lopes. **Preparação e caracterização de adsorventes para a remoção de surfactantes aniônicos em águas residuárias**. 2012, 109 p. Dissertação (Mestrado Engenharia Química). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2012.
- COSTA, V. A. et al. Adsorção de nitratos em águas empregando aluminas modificadas. In: **X Encontro Brasileiro de Adsorção**, 10. Guarujá-SP. Resumos... Unifesp, 2014.
- COTTET, Leila. **Modificação da argila montmorilonita e do carvão de coco de babaçu ativado com óxido de ferro: Caracterização e aplicação na adsorção do azul de metileno**. 2009, 90 f. Dissertação (Mestrado Química Aplicada). Universidade Estadual do Centro-Oeste, Guarapuava, 2009.
- CURBELO, Fabiola Dias Silva. **Recuperação Avançada de Petróleo Utilizando Tensoativos**. 2006. 190 p. Tese (Doutorado Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.
- DE MARCHI, Humberto F. Estudo da adsorção do corante básico azul de metileno por cascas de *eucalyptus grandis* lixiviadas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 11, 2015, Campinas. **Anais...** São Paulo, 2015.
- EBRAHIMI M.; YOUNESI H.; SHAHBAZI A. **Nitrate removal from aqueous solution using nanoporous MCM-41 silica adsorbent functionalized with diamine group**. p 69-76, v. 25, *Water and Wastewater*, Irã, 2014.

ERDEM, M. et al. Synthesis of novel methacrylate based adsorbents and their sorptive properties towards p-nitrophenol from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 333, p. 40-48, 2009.

FONSECA, Andréa Lessa. **Uso da tecnologia de troca iônica no tratamento de águas contaminadas com Nitrato do Aquífero Dunas-Barreiras**, Natal/RN – Brasil. Natal, 2008. 129 p. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

FRANCO NETO, I. F. **Estudo dos processos de nitrificação e desnitrificação numa Estação de Tratamento de Águas Residuais**. Lisboa-PT. 2011. 176p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Tecnologia e Segurança Alimentar) – Universidade Nova de Lisboa.

FRIES, J. GETROST, H. **Organic Reagents for Trace Analysis, MERCK**; Método da Brucina pg. 278, 1977.

HARBS, Simon. **Estudo do potencial de adsorção de sílica gel modificada no processo de remediação de efluentes com Cobre II**. 2012. 29 f. Monografia (Curso de Engenharia Ambiental) - Universidade do Vale do Itajaí, Centro de Ciências tecnológicas da terra e do mar, Itajaí, 2012.

HAMOUDI, S.; SAAD, R.; BELKACEMI, K. **Adsorptive Removal of Phosphate and Nitrate Anions from Aqueous Solutions Using Ammonium-Functionalized Mesoporous Silica**. Department of Soil Sciences and Agri-Food Engineering; Université Laval, Canadá, 2007.

HASSAN, S. S. M. et al. Removal of synthetic reactive dyes from textile wastewater by Sorel's cement. **Journal of hazardous materials**, v. 162, n. 2-3, p. 994–9, 15 mar 2009.

HOU, Mingtao. Nitrate reduction in water by aluminum–iron alloy particles catalyzed by copper. **Journal of Environmental Chemical Engineering** v.3, p. 2401-2407, 2015.

LOGANATHAN, P; VIGNESWARAN, S; KANDASAMY, J. Enhanced removal of nitrate from water using surface modification of adsorbents a review. **Journal of Environmental Management**, v.131, p. 363-74, 2013.

MAIA, Juciely Carvalho et al. Processo de Recuperação da Sílica-gel 60 para aplicação em procedimentos de purificação do Cardanol. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 53, 2013, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos**. Rio de Janeiro, 2013. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2013/trabalhos/8/1881-15692.html>>. Acesso em 10 abr. 2018.

MOSNEAG, S. C. et al. Utilization of granular activated carbon adsorber for nitrates removal from groundwater of the Cluj region. **Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering**. V.48, n. 8, p. 918-924, 2013.

NETO, R. R. M. et al. Remoção de nitrato da água utilizando bagaço de caju quimicamente modificado. **Revista Verde**, Mossoró, v. 8, n. 4, p. 08, 2013.

OLGUN, A; ATAR, N. Equilibrium and kinetic adsorption study of Basic Yellow 28 and Basic Red 46 by a boron industry waste. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, p. 148-156, 2009.

PAN, J. Y.; BYUN, H. J.; CHOI, W. H.; KANG, H. **Cement paste column for simultaneous removal of fluoride, phosphate, and nitrate in acidic wastewater**. *Chemosphere*. Coréia do Norte. v. 7, p.1429–1437, 2012.

PUZIY, A. M. et al. **Functionalization of carbon and silica gel by phosphoric acid**. *Adsorption Science e technology*. p. 531-542, v. 25. 2007.

PROJETO FEUP. **Que água consumimos? Avaliação dos parâmetros físico-químicos da água de fontanários**. Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Engenharia, Universidade de Porto, Portugal, 2016.

REED, B. E., MATSUMOTO, M. R., Modeling cadmium adsorption by activated carbon using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions, **Separation Science and Technology**, v. 28, n. 13&14, p. 2179-2195, 1993.

SCHÖNTAG, Juliana Marques. **Esferas de poliestireno como elemento filtrante em filtração rápida descendente**. 2015, 280 p. Tese (Doutorado em Engenharia Ambiental). Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015.

SILVA, Leila Cristina M.; BROTTTO, Maria Elizabeth. **Nitrato em água: Ocorrências e consequências**. Escola Superior de Química, Faculdades Oswaldo Cruz, São Paulo, 2014.

SILVA, R. M. A. et al. Adsorção do corante azul de metileno utilizando sílica mesoporosa nucleada com magnetita. In: **IX Congresso Fluminense de Iniciação Científica e Tecnológica**. Rio de Janeiro, 2017.

SISMANOGLU, T. et al. Kinetics and Isotherms of Dazomet Adsorption on Natural Adsorbents. **Journal Brazilian Chemical Society**, v. 15, n. 5, p. 669–675, 2004.

SOUZA, W. C. de, et al. Estudo das condições de equilíbrio de adsorção de nitrogenados em diesel pesado, utilizando sílica comercial. p. 14454-14461. In: **Anais do XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química - COBEQ 2014**. São Paulo: Blucher, 2015.